

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1991-326598 [45]

**Sec. Acc. CPI :**

C1991-141063

**BEST AVAILABLE COPY**

**Title :**

Hair fixative and care compsn. - contains new (co)polymer of N-vinyl:caprolactam compatible with non-polar hydrocarbon propellant

**Derwent Classes :**

A96 D21

**Patent Assignee :**

(BADI) BASF AG

(POTT) POTTHOFF-KARL B

**Inventor(s) :**

POTTHOFFKA B; SANNER A; SPERLINGVI K; POTTHOFF-KARL B;  
SPERLING-VIETMEIER K

**Nbr of Patents :**

10

**Nbr of Countries :**

8

**Patent Number :**

DE4013872 A 19911031 DW1991-45 \*

AP: 1990DE-4013872 19900430

EP-455081 A 19911106 DW1991-45

AP: 1991EP-0106394 19910420

DSR: DE ES FR GB IT NL

CA2040963 A 19911031 DW1992-04

JP04225912 A 19920814 DW1992-39 A61K-007/11 11p

AP: 1991JP-0098678 19910430

EP-455081 B1 19940629 DW1994-25 A61K-007/06 Ger 25p

AP: 1991EP-0106394 19910420

DSR: DE ES FR GB IT NL

DE59102050 G 19940804 DW1994-30 A61K-007/06

FD: Based on EP-455081

AP: 1991DE-5002050 19910420; 1991EP-0106394 19910420

ES2056516 T3 19941001 DW1994-40 A61K-007/06

**This Page Blank (usr**

FD: Based on EP-455081  
AP: 1991EP-0106394 19910420

JP2001097832 A 20010410 DW2001-28 A61K-007/11 14p  
AP: 1991JP-0098678 19910430; 2000JP-0246452 19910430

JP3442407 B2 20030902 DW2003-58 A61K-007/11 9p  
FD: Previous Publ. JP4225912  
AP: 1991JP-0098678 19910430

JP3469177 B2 20031125 DW2004-01 A61K-007/11 13p  
FD: Previous Publ. JP2001097832  
AP: 1991JP-0098678 19910430; 2000JP-0246452 19910430

**Priority Details :**

1990DE-4013872 19900430

**Citations :**

EP--74191; EP--88964; US3145147  
1.Jnl.Ref; 01Jnl.Ref

**IPC s :**

A61K-007/06 A61K-007/11 C08F-008/32 C08F-026/06 C08F-220/06 C08F-220/12 C08F-220/34 C08F-226/06 C08L-033/08 C08L-039/04

**Abstract :**

DE4013872 A

A hair fixative and care compsn. contains, in addn. to the usual components, a polymer as film-former based on (I) 35-100 wt.% of (A) N-vinyl caprolactam and 65-0% of (B) N-vinylimidazole, or a mixt. of 5-50 pts. of (B) and 10-60 pts. of (C) N-vinylpyrrolidone, or a mixt. of 5-15 pts. of (B) and 10-35 pts. of (D) a 1-4C (meth)acrylate, and (E) 0-4% of other radically copolymerisable monomers, or (II) 35-100 wt.% of (A), 0-65% of a mixt. of 20-60 pts. of (D) and 5-15 pts. of (F) (meth)-acrylic acid, or a mixt. of 15-50 pts. of (D) and 5-15 pts. of a 1-4C (meth)acrylate where this also carries (G) an amino gp., opt. substd. by 1-4C alkyl, and 0-4% of (E). COOH gps. in the polymer are (partly) neutralised by an amine. Some of the polymers are new, and copolymers obtd. by radical polymerisation of (i) 35-95 wt.% of (A), 5-65% of a mixt. of 5-15 pts. of (B) and 10-35 pts. of (D), and 0-4% of (E), or (ii) 35-95 wt.% of (A), 5-65% of a mixt. of 15-50 pts. of (D) and 5-15 pts. of (G), and 0-4% of (E), are claimed.

USE/ADVANTAGE - A spray hair fixative contg. solvents, propellents and 0.1-20 wt.% of the polymer is claimed. The film-former is compatible with nonpolar propellants based on hydrocarbons, e.g. propane and/or n-butane (compatibility values 50-85 wt.%, esp. 70-85 wt.%), and has good fixative effect, high curl retention and low water absorption (3-18%, esp. 3-10%). The hair is not sticky and is easily combed out, with a natural appearance.  
(Dwg.0/0)

**This Page Blank (uspto)**

## EP Equiv. Abstract :

EP-455081 B

Hair setting and hair care compositions containing, as well as the customary ingredients for this purpose, film formers comprising polymers based on N-vinylcaprolactam formed from group I from 35 to 90% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 10 to 65% by weight of N-vinylimidazole (monomer B); or group II from 35 to 65% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 35 to 65% by weight of a mixture of from 5 to 50 parts by weight of N-vinylimidazole (monomer B) and from 10 to 60 parts by weight of N-vinylpyrrolidone (monomer C); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group III from 35 to 85% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 15 to 65% by weight of a mixture of from 5 to 15 parts by weight of N-vinylimidazole (monomer B); and from 10 to 35 parts by weight of an alkyl acrylate or methacrylate having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety (monomer D); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group IV from 35 to 75% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 25 to 65% by weight of a mixture of from 20 to 60 parts by weight of monomer D and from 5 to 15 parts by weight of acrylic or methacrylic acid (monomer F), from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group V from 35 to 80% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A), from 20 to 65% by weight of a mixture of from 15 to 50 parts by weight of monomer D and from 5 to 15 parts by weight of an alkyl acrylate or methacrylate having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety which additionally carries an unsubstituted or C1-C4-alkyl-substituted amino group (monomer G); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E, any carboxyl groups of the polymers having been partly or wholly neutralised with amines. (Dwg.0/0)

EP-455081 B

Hair setting and hair care compositions containing, as well as the customary ingredients for this purpose, film formers comprising polymers based on N-vinylcaprolactam formed from group I from 35 to 90% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 10 to 65% by weight of N-vinylimidazole (monomer B); or group II from 35 to 65% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 35 to 65% by weight of a mixture of from 5 to 50 parts by weight of N-vinylimidazole (monomer B) and from 10 to 60 parts by weight of N-vinylpyrrolidone (monomer C); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group III from 35 to 85% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 15 to 65% by weight of a mixture of from 5 to 15 parts by weight of N-vinylimidazole (monomer B); and from 10 to 35 parts by weight of an alkyl acrylate or methacrylate having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety (monomer D); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group IV from 35 to 75% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A); from 25 to 65% by weight of a mixture of

This Page Blank (uspt)

from 20 to 60 parts by weight of monomer D and from 5 to 15 parts by weight of acrylic or methacrylic acid (monomer F), from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E; or group V from 35 to 80% by weight of N-vinylcaprolactam (monomer A), from 20 to 65% by weight of a mixture of from 15 to 50 parts by weight of monomer D and from 5 to 15 parts by weight of an alkyl acrylate or methacrylate having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety which additionally carries an unsubstituted or C1-C4-alkyl-substituted amino group (monomer G); from 0 to 4% by weight of further free-radically copolymerisable monomers E, any carboxyl groups of the polymers having been partly or wholly neutralised with amines. ((Dwg.0/0))

**Manual Codes :**

CPI: A10-E17 A12-V04A D08-B05

**Update Basic :**

1991-45 .

**Update Equivalents :**

1991-45; 1992-04; 1992-39; 1994-25; 1994-30; 1994-40; 2001-28; 2003-58; 2004-01

**Update Equivalents (Monthly) :**

2001-05; 2003-09; 2004-01

Search statement 2

This Page Blank (uspto)

1

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 455 081 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91106394.9

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **A61K 7/06, A61K 7/11,  
C08F 26/06**

22 Anmeldetag: 20.04.91

30 Priorität: 30.04.90 DE 4013872

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.11.91 Patentblatt 91/45

64 Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Potthoff-Karl, Birgit, Dr.**  
**Grundelbachstrasse 112 e**  
**W-6940 Weinheim(DE)**  
Erfinder: **Sperling-Vietmeier, Karin, Dr.**  
**Im Kirchestueck 12**  
**W-6730 Neustadt(DE)**  
Erfinder: **Sanner, Axel, Dr.**  
**Lorscher Ring 2 c**  
**W-6710 Frankenthal(DE)**

54 **Haarfestigungs- und Haarpflegemittel.**

57 Haarfestigungs- und Haarpflegemittel, enthaltend neben den hierfür üblichen Bestandteilen als Filmbildner Polymerisate auf der Basis von N-Vinylcaprolactam, die aus Gruppe I

- 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
- 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B) oder einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C) oder einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 35 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest (Monomeres D)
- 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

oder Gruppe II

- 35 bis 100 Gew.-% des Monomeren A
- 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen Acrylsäure oder Methacrylsäure (Monomeres F) oder einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wobei dieser zusätzlich eine unsubstituierte oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten substituierte Aminogruppe trägt (Monomeres G)
- 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut sind, wobei vorhandene Carboxylgruppen der Polymerisate teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind.

EP 0 455 081 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Haarfestigungs- und Haarpflegemittel, welche neben den hierfür üblichen Bestandteilen als Filmbildner Polymerisate auf der Basis von N-Vinylcaprolactam enthalten, die aus

Gruppe I

- 5 - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
- 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B) oder einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C) oder einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 35 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest (Monomeres D)
- 10 - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

oder Gruppe II

- 35 bis 100 Gew.-% des Monomeren A
- 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen Acrylsäure oder Methacrylsäure (Monomeres F) oder einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wobei dieser zusätzlich eine unsubstituierte oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten substituierte Aminogruppe trägt (Monomeres G)
- 15 - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut sind, wobei vorhandene Carboxylgruppen der Polymerisate teilweise oder vollständig durch

20 Amine neutralisiert sind.

Ein Teil der Polymerisate sind neue Stoffe. Deshalb betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Stoffe.

Die DE-A 32 27 334 (1) betrifft Copolymerisate aus 20 bis 75 Gew.-Teilen eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, 5 bis 50 Gew.-Teilen eines stickstoffhaltigen, neutral reagierenden, wasserlöslichen Monomeren, beispielsweise N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon, 1 bis 25 Gew.-Teilen eines kationische Gruppen enthaltenden Monomeren, beispielsweise N-Vinylimidazol, und 1 bis 25 Gew.-Teilen einer copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure, beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die Copolymerisate dienen als Filmbildner in Haarbehandlungsmitteln.

Die EP-B 074 191 (2) betrifft eine Haarkonditionierungszusammensetzung, welche ein Terpolymer aus einem größeren Anteil N-Vinylcaprolactam, einem kleineren Anteil N-Vinylpyrrolidon und einem Ammoniumderivatmonomer, z.B. einem Dialkylaminoalkylacrylat, enthält.

Die US-A 3 145 147 (3) betrifft eine filmbildende Zusammensetzung, welche ein Copolymer aus 80 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam und 5 bis 20 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomeren, nämlich eines Vinylesters mit 3 bis 6 C-Atomen, eines Alkylacrylates mit 4 bis 5 C-Atomen oder eines Acrylamides, Acrylonitrils oder Alkylvinylethers mit jeweils 3 bis 4 C-Atomen, umfaßt.

35 In der DE-C 12 61 822 (4) werden Mischpolymerisate von N-Vinylcaprolactam mit beispielsweise N-Vinylimidazol oder mit N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon beschrieben. Die Mischpolymerisate dienen als Mittel zur Verminderung der Pigmentwanderung beim Färben von Fasermaterial mit Pigmentfarbstoff-Flotten.

Die DE-A 21 12 549 (5) betrifft wasserlösliche Tetrapolymere aus einem N-Vinylactam, beispielsweise 40 N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, einem Alkylacrylester, einem Alkylmethacrylester und einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure. Das N-Vinylactam wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Tetrapolymer, eingesetzt. Die Tetrapolymere dienen als Filmbildner für Überzüge, Textilschichten, Klebstoffe, Haarspray, Bindemittel für Sandkörner und zur Herstellung von Raketenhülsen.

45 Für die Haarkosmetik werden in zunehmendem Maße Sprayzubereitungen mit Kohlenwasserstoffen anstelle von halogenierten Kohlenwasserstoffen als Treibmittel eingesetzt. Die hierbei als Filmbildner verwendeten, zum oben angeführten Stand der Technik gehörigen Copolymerisate zeigen noch teilweise verbesserungsbedürftige Werte für die Verträglichkeit mit den unpolaren Kohlenwasserstoffen der Sprayzubereitungen, d.h. die Löslichkeit in ihnen ist noch nicht hoch genug. Außerdem läßt meist die haarfestigende Wirkung dieser Copolymerisate noch zu wünschen übrig. Weiterhin ist oft noch die Wasseraufnahmebereitschaft der mit diesen Copolymerisaten behandelten Haare zu hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Filmbildner für die Haarkosmetik bereitzustellen, die sich durch eine gute Verträglichkeit mit unpolaren Treibmitteln auf der Basis von Kohlenwasserstoffen auszeichnen und gleichzeitig eine gute haarfestigende Wirkung und geringe Wasseraufnahme zeigen.

55 Demgemäß wurden die eingangs definierten Haarfestigungs- und Haarpflegemittel gefunden.

Gruppe I umfaßt die N-Vinylimidazol-haltigen Polymerisate, Gruppe II die N-Vinylimidazol-freien Polymerisate.

Unter N-Vinylcaprolactam (Monomeres A) ist N-Vinyl-ε-caprolactam zu verstehen.

Als Monomere D sind vor allem die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butylester der Acrylsäure und Methacrylsäure zu nennen. Bevorzugt werden hiervon die Butylester und vor allem die tert.-Butylester.

Zur geringfügigen Abänderung der Eigenschaften des Polymerisates können weitere radikalisch copolymerisierbare Monomere E in einer Menge bis zu 4 Gew.-%, insbesondere bis zu 3 Gew.-%, mitenthalten sein. Als Monomere E dienen z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat oder Hydroxypropylacetat.

Als Monomer F werden Acrylsäure und vorzugsweise Methacrylsäure eingesetzt.

Als Monomere G können vor allem Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylester der Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet werden, welche insbesondere am Ende dieser Alkylgruppe eine unsubstituierte oder vorzugsweise mono- oder disubstituierte Aminogruppe tragen. Besonders bevorzugt werden 2-(Dialkylamino)ethylmethacrylate wie 2-(Dimethylamino)- und 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat.

In den Polymerisaten enthaltene Carboxylgruppen werden mit einem Amin teilweise oder vollständig, zweckmäßigerweise zu 5 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 90 %, neutralisiert. Die Neutralisation erfolgt bevorzugt mit

- 15 - einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit 2 bis 5 C-Atomen im Alkanolrest, der gegebenenfalls in veretherter Form vorliegt, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Di(2-methoxyethyl)-amin,
- einem Alkandiolamin mit 2 bis 5 C-Atomen, beispielsweise 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, oder
- 20 - einem primären, sekundären oder tertiären Alkylamin mit insgesamt 5 bis 10 C-Atomen, beispielsweise N,N-Diethylpropylamin.

Besonders gute Ergebnisse bei der Neutralisation erzielt man mit 2-Amino-2-methylpropanol, Triisopropanolamin und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol.

Bevorzugte Polymerisate setzen sich wie folgt zusammen:

- 25 - 96 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A) und 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E;
- 35 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Monomeres A, 0 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E;
- 30 - 35 bis 100, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-% Monomeres A, 0 bis 65, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C) sowie 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E;
- 35 bis 100, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% Monomeres A, 0 bis 65, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D sowie 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E;
- 35 - 35 bis 100, vorzugsweise 35 bis 75 Gew.-% Monomeres A, 0 bis 65, vorzugsweise 25 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren F sowie 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E;
- 35 bis 100, vorzugsweise 45 bis 80 Gew.-% Monomeres A, 0 bis 65, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G sowie 0 bis 4 Gew.-% Monomeres E.
- 40

Dabei stellen die Monomerkombinationen A + B + C und insbesondere A + B + D, A + D + F sowie A + D + G, gegebenenfalls jeweils mit geringen Mengen an E, besonders bevorzugte Ausführungsformen dar.

Die Polymerisate werden durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation der Monomeren A bis G hergestellt. Hierbei arbeitet man nach den üblichen Polymerisationstechniken, zum Beispiel nach den Methoden der Suspensions-, Emulsions- oder Lösungspolymerisation.

Als besonders zweckmäßig hat sich die Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel, in der Regel einem Alkohol, herausgestellt. Man arbeitet hier üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis 130 °C, wobei die Umsetzung bei Normaldruck oder unter Eigendruck durchgeführt werden kann.

Als Initiatoren für die radikalisch ablaufende Polymerisationsreaktion werden die üblichen Peroxo- oder Azoverbindungen, beispielsweise Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butyl-peroxy)hexan oder Azo-bis-isobutyronitril, zweckmäßigerweise in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

55 Man wählt die Mengen an Monomeren und Lösungsmittel zweckmäßigerweise so, daß man 30 bis 80 gew.-%ige Lösungen der Copolymerisate erhält. Dabei kann vorliegendes organisches Lösungsmittel nach den üblichen Methoden, beispielsweise durch Destillation, entfernt und durch Wasser ersetzt werden, falls ein Haarfestigungs- oder Haarpflegemittel auf wäßriger Basis gewünscht wird.

Die Polymerisate sollen K-Werte von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55, aufweisen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationsdauer und der Initiatorkonzentration, einstellen. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25 °C in 1 gew.-%iger ethanolischer Lösung

gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar.

Derartige Polymerisate haben üblicherweise Glasübergangstemperaturen zwischen 80 und 180, insbesondere zwischen 90 und 150 °C.

Ein Teil der Polymerisate sind neue Stoffe. Deshalb sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung Copolymerisate, welche durch radikalische Polymerisation von

- 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
- 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D
- 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomeres E

erhältlich sind. Diese Polymerisate haben meist K-Werte zwischen 10 und 60, insbesondere zwischen 20 und 55.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Copolymerisate, welche durch radikalische Polymerisation von

- 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
- 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G
- 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomeres E

erhältlich sind. Diese Polymerisate haben meist K-Werte zwischen 10 und 60, insbesondere zwischen 20 und 55.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungs- und Haarpflegemittel kommen beispielsweise als Haarfestigerlösungen, Haarschäume, Haargele und vor allem als Frisurenfestiger in Form von Sprayzubereitungen zur Anwendung.

Eine zweckmäßige Zubereitung für Haarfestigerlösungen enthält:

- 1 bis 20 Gew.-% des gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisierten Polymerisates;
- 0 bis 99 Gew.-% eines üblichen Lösungsmittels wie vor allem Aceton, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und 1-Methoxypropan-2-ol oder deren Gemische;
- 0 bis 99 Gew.-% Wasser.

Eine bevorzugte Haarfestigerlösung ist überwiegend wäßrig und enthält 2 bis 15 Gew.-% Polymerisat, 60 bis 98 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls als Rest zu 100 Gew.-% eines der oben genannten Lösungsmittel oder deren Gemische.

Eine zweckmäßige und vorteilhafte Zusammensetzung für Haarschäume ergibt sich nach folgender Vorschrift:

- 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% des gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisierten Polymerisates;
- 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% Wasser;
- 0 bis 20 Gew.-% eines üblichen Lösungsmittels wie vor allem Aceton, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und 1-Methoxypropan-2-ol oder deren Gemische;
- 10 bis 50 Gew.-% eines üblichen Treibmittels wie Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylpropan, Isopentan und Dimethylether und deren Gemische.

Diesen Zusammensetzungen werden, bezogen auf das Gesamtgewicht, etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% dem Fachmann bekannte Hilfsmittel zur Schaumbildung und Schaumstabilisierung zugesetzt.

Selbstverständlich kommen für die oben genannten Haarfestiger- und Haarschaum-Zubereitungsformen auch weitere übliche Zusätze, wie Parfüm, Konservierungsstoffe, u.a., in den hierfür üblichen Mengen in Betracht.

Bei den Haarsprayzubereitungen werden besonders solche bevorzugt, die die folgenden Bestandteile enthalten:

- 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 12, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% des gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisierten Polymerisates;
- 10 bis 95, vorzugsweise 20 bis 60, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% eines üblichen Lösungsmittels wie vor allem Ethanol und Isopropanol und daneben auch Aceton, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methoxypropan-1-ol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan oder Dichlormethan oder deren Gemische;
- 5 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80, insbesondere 45 bis 70 Gew.-% eines üblichen Treibmittels wie Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan, Isopentan, Dimethylether, Fluortrichlormethan, Dichlor-

difluormethan oder Dichlortetrafluorethan oder deren Gemische. Als Treibmittel (Treibgase) kommen von den genannten Verbindungen vor allem die Kohlenwasserstoffe und insbesondere Propan und n-Butan - ein Gemisch im Gewichtsverhältnis von beispielsweise 40 : 60 oder 25 : 75 oder n-Butan alleine - zur Anwendung. Gegebenenfalls werden einer oder mehrere der genannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe in Treibmittelmischungen mitverwendet, jedoch nur in geringen Mengen, etwa bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Treibmittelmischung.

Außerdem können diese Sprayzubereitungen noch geringe Mengen an Parfümölen, beispielsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, enthalten.

Die üblichen Bestandteile und Zusammensetzungen anderer Haarfestigungs- und Haarpflegemittel sind dem Fachmann bekannt und brauchen deshalb hier nicht näher erläutert zu werden.

Die in den erfindungsgemäßen Haarfestigungs- und Haarpflegemitteln enthaltenen Polymerisate zeichnen sich durch ihre hohe Verträglichkeit mit den unpolaren Treibmitteln in Sprayzubereitungen, insbesondere mit Kohlenwasserstoffen wie Propan oder n-Butan oder ihrem Gemisch aus. In der Regel erreicht man mit ihnen Verträglichkeitswerte zwischen 50 und 85, insbesondere zwischen 70 und 85 Gew.-% bei einer gleichzeitig außergewöhnlich guten haarfestigenden Wirkung, ersichtlich an den hohen Werten für die Curl-Retention, die hierbei normalerweise zwischen 70 und 95, insbesondere zwischen 85 und 95 % liegen. Die Wasseraufnahmebereitschaft der behandelten Haare ist gering, sie liegt bei 3 bis 18, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, wodurch die Frisur einen längeren Halt bekommt und weniger klebt.

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Haarfestigungs- und Haarpflegemittel dadurch aus, daß sie das Haar praktisch nicht verkleben und es gut auskämmbaar bleibt. Die behandelten Haare zeigen ein natürliches Aussehen. Der mit erfindungsgemäßen Mitteln erzielte Steifeffekt der Haare ist durchweg gut.

#### Beispiele

Die Herstellung der an sich bekannten, in den erfindungsgemäßen Haarfestigungs- und Haarpflegemitteln eingesetzten Polymerisate erfolgte nach den üblichen Methoden der Lösungspolymerisation. Stellvertretend für alle übrigen Herstellungsvorschriften sei nachfolgend die Synthese des Polymerisates aus Beispiel 10 beschrieben.

Herstellung eines Polymerisates aus 60 Gew.-% N-Vinylcaprolactam, 10 Gew.-% N-Vinylimidazol und 30 Gew.-% tert.-Butylacrylat

Eine Lösung von 30 g N-Vinylcaprolactam, 5 g N-Vinylimidazol, 15 g tert.-Butylacrylat und 0,53 g tert.-Butylperpivalat (75 gew.-%ig) in 275 g Ethanol wurde auf 75 °C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an einer Viskositätssteigerung, wurden gleichzeitig eine Mischung aus 270 g N-Vinylcaprolactam, 45 g N-Vinylimidazol, 135 g tert.-Butylacrylat und 100 g Ethanol und eine Lösung von 2,4 g tert.-Butylperpivalat (75 gew.-%ig) in 60 g Ethanol im Laufe von 3 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur bei schwachem Sieden auf 77 bis 80 °C gehalten wurde. Anschließend wurde bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 2,4 g tert.-Butylperpivalat (75 gew.-%ig) in 60 g Ethanol innerhalb von weiteren 3 Stunden zugegeben.

Danach wurden 3,0 g 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-butyl-peroxy)hexan auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde druckfest verschlossen, auf 130 °C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

#### Eigenschaften der Polymerisate

Die folgenden Tabellen 1 bis 6 zeigen die Daten für Zusammensetzung, K-Wert, Kohlenwasserstoffverträglichkeit, haarfestigende Wirkung und Wasseraufnahme der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymerisate.

Der K-Wert wurde in 1,0 gew.-%iger ethanolischer Lösung bei 25 °C gemessen.

Der Wert für die Kohlenwasserstoffverträglichkeit mit einer Propan/n-Butan-Mischung im Gewichtsverhältnis von 25 : 75 gibt an, wieviel Gew.-% dieses Treibgasgemisches eine Sprayzubereitung, die neben Ethanol als Lösungsmittel 3 Gew.-% des bei Vorliegen von Carboxylgruppen zu 75 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierten Copolymeren aufweist, maximal enthalten darf, ohne daß bei 0 °C eine Trübung auftritt.

Die Curl-Retention ist ein Maß für die haarfestigende Wirkung. Sie wird im Modellversuch an Haarlocken gemessen, die durch eine übliche Wasserwelle an ca. 15 cm langen Haaren erzeugt und mit der jeweiligen Sprayzubereitung aus 10 cm Entfernung 4 sec lang besprüht worden sind. Nach einer Verweilzeit von 5 Stunden der aufgehängten Locken in einer Klimakammer bei 25 °C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die relative Verformung (Aufweitung) der Lockert, bezogen auf ihre ursprüngliche Form, bestimmt. Ein hoher

Wert bedeutet eine hohe Festigkeitswirkung, d.h. bei 100 % bliebe die ursprüngliche Form vollständig erhalten.

Die Curl-Retention für die in den Tabellen 1 bis 6 bezeichneten Polymerisate wurde jeweils mit der folgenden Standard-Sprayformulierung bestimmt:

- 5      6,3 Gew.-%      Polymerisat, welches bei Vorliegen von Carboxylgruppen zu 75 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisiert worden war,  
       33,7 Gew.-%      Ethanol und  
       60,0 Gew.-%      Propan/n-Butan (25 : 75)

Die Wasseraufnahme der mit den Polymerisaten behandelten Haare aus der umgebenden Luft wurde  
 10 nach 7 Tagen bei 75 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen.

Tabelle 1

15 Polymerisate aus den Monomeren A und E

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträ- glichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
25	1    100 N-Vinylcaprolactam	32,1	75	82	9,3
30	2    97 N-Vinylcaprolactam 3 Vinylacetat	20,4	74	83	9,4
	Zum Vergleich:				
35	A    80 N-Vinylcaprolactam 20 Vinylacetat	29,8	72	83	9,7

40 Beispiel A wurde gemäß Literaturstelle (3) hergestellt; die wäßrige Lösung von A war im Gegensatz zu denen von Beispiel 1 und 2 gefärbt und die mit A behandelten Haare waren grau und schuppig.

Tabelle 2

Polymerisate aus den Monomeren A und B

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträglichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
3	40 N-Vinylcaprolactam 60 N-Vinylimidazol	45,0	50	83	18,0
4	50 N-Vinylcaprolactam 50 N-Vinylimidazol	43,9	56	85	14,7
5	60 N-Vinylcaprolactam 40 N-Vinylimidazol	42,8	57	87	16,6
6	70 N-Vinylcaprolactam 30 N-Vinylimidazol	43,2	61	88	15,4
7	80 N-Vinylcaprolactam 20 N-Vinylimidazol	43,6	65	91	13,7

Tabelle 3

Polymerisate aus den Monomeren A, B und C

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträglichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
8	35 N-Vinylcaprolactam 50 N-Vinylimidazol 15 N-Vinylpyrrolidon	46,1	52	79	18,0
9	60 N-Vinylcaprolactam 30 N-Vinylimidazol 10 N-Vinylpyrrolidon	40,4	63	93	14,1

Tabelle 4

Polymerisate aus den Monomeren A, B und D

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträ- glichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
10	60 N-Vinylcaprolactam 10 N-Vinylimidazol 30 tert.-Butylacrylat	27,6	76	89	5,8
11	75 N-Vinylcaprolactam 5 N-Vinylimidazol 20 tert.-Butylacrylat	29,3	75	87	6,4
12	75 N-Vinylcaprolactam 5 N-Vinylimidazol 20 Methylacrylat	27,8	60	86	8,0
13	75 N-Vinylcaprolactam 5 N-Vinylimidazol 20 Ethylacrylat	53,0	74	84	7,1

Tabelle 5

Polymerisate aus den Monomeren A, D und F

5	Bsp.	Zusammensetzung	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträg- lichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
10		[Gew.-%]				
15	14	40 N-Vinylcaprolactam 55 tert.-Butylacrylat 5 Methacrylsäure	24,2	77	90	4,0
20	15	40 N-Vinylcaprolactam 50 tert.-Butylacrylat 10 Methacrylsäure	27,6	71	90	5,7
25	16	40 N-Vinylcaprolactam 45 tert.-Butylacrylat 15 Methacrylsäure	26,3	61	89	6,5
30	17	50 N-Vinylcaprolactam 45 tert.-Butylacrylat 5 Methacrylsäure	25,1	75	90	5,4
35	18	60 N-Vinylcaprolactam 35 tert.-Butylacrylat 5 Methacrylsäure	26,9	75	90	7,1
40	19	70 N-Vinylcaprolactam 25 tert.-Butylacrylat 5 Methacrylsäure	28,7	75	88	7,3
45	20	70 N-Vinylcaprolactam 25 n-Butylacrylat 5 Methacrylsäure	29,4	74	82	9,3
50	21	70 N-Vinylcaprolactam 20 n-Butylacrylat 10 Methacrylsäure	29,3	66	70	10,0

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträ- glichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
22	75 N-Vinylcaprolactam 20 n-Butylmethacrylat 5 Methacrylsäure	33,3	75	84	6,3
23	70 N-Vinylcaprolactam 25 Ethylacrylat 5 Methacrylsäure	27,6	64	72	7,4
Zum Vergleich:					
B	20 N-Vinylpyrrolidon 9 N-Vinylimidazol 64 tert.-Butylacrylat 7 Acrylsäure	17,0	65	22	7,4

Beispiel B entspricht dem Beispiel 5 aus Literaturstelle (1).

Tabelle 6

Polymerisate aus den Monomeren A, D und G

	Bsp. Zusammensetzung		K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträglichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
	[Gew.-%]					
10						
15	24	45 N-Vinylcaprolactam 45 tert.-Butylacrylat 10 DMAEMA	24,3	80	95	3,3
20	25	55 N-Vinylcaprolactam 40 tert.-Butylacrylat 5 DMAEMA	24,4	80	96	3,8
25	26	60 N-Vinylcaprolactam 35 tert.-Butylacrylat 5 DMAEMA	25,6	75	90	7,1
30	27	65 N-Vinylcaprolactam 30 tert.-Butylacrylat 5 DMAEMA	27,3	78	96	5,3
35	28	75 N-Vinylcaprolactam 20 tert.-Butylacrylat 5 DMAEMA	27,2	76	86	6,9
40	29	65 N-Vinylcaprolactam 30 n-Butylmethacrylat 5 DMAEMA	39,8	75	93	6,3
45	30	75 N-Vinylcaprolactam 20 n-Butylmethacrylat 5 DMAEMA	33,3	84	75	6,7

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Bsp.	Zusammensetzung	K-Wert	Kohlenwasser- stoffverträg- lichkeit mit Propan/n-Butan (25:75) [Gew.-%]	Curl- Reten- tion [%]	Wasser- aufnahme [Gew.-%]
5	[Gew.-%]				
<hr/>					
Zum Vergleich:					
15	C 47,5 N-Vinylcaprolactam 47,5 N-Vinylpyrrolidon 5 DMAEMA	43,9	80	70	3,9

## DMAEMA: 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat

Beispiel C entspricht dem dritten Beispiel aus Tabelle III der Literaturstelle (2); dort wurde die Curl-Retention mit 89 bis 90 %, allerdings bei wesentlich schonenderen Bedingungen (45 Minuten statt 5 Stunden), bestimmt.

## Formulierungsbeispiele für Haarfestigungs- und Haarpflegemittel

## Beispiel 31

## Haarfestigerlösung mit Alkohol

10,0 Gew.-% N-Vinylcaprolactam-Polymerisat aus Beispiel 1  
 5,0 Gew.-% Ethanol  
 85,0 Gew.-% Wasser  
 Die erhaltene Lösung war schwach opal.

## Beispiel 32

## Haarfestigerlösung ohne Alkohol

10,3 Gew.-% N-Vinylcaprolactam/tert.-Butylacrylat/Methacrylsäure-Polymerisat aus Beispiel 19, welches in zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierter Form vorliegt  
 0,2 Gew.-% übliches Konservierungsmittel  
 89,5 Gew.-% Wasser  
 Die erhaltene Lösung war klar.

## Beispiel 33

## Haarschaum mit Festiger

6,0 Gew.-% N-Vinylcaprolactam-Polymerisat aus Beispiel 9  
 0,1 Gew.-% mit 25 mol Ethylenoxid umgesetzter Cetyl-Stearyl-Alkohol  
 0,3 Gew.-% Cetyl-dimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat  
 0,4 Gew.-% übliches Parfüm  
 0,2 Gew.-% übliches Konservierungsmittel  
 83,0 Gew.-% Wasser  
 10,0 Gew.-% Propan/n-Butan (25:75)

Man erhielt schönen, festen und etwas cremigen Schaum.

#### Beispiel 34

##### 5 Haarschaum mit Conditioner und Festiger

	4,0 Gew.-%	N-Vinylcaprolactam-Polymerisat aus Beispiel 9
	5,0 Gew.-%	Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymerisat
	0,5 Gew.-%	Cetyl-dimethyl-2-hydroxyethyl-ammoniumdihydrogenphosphat
10	0,4 Gew.-%	übliches Parfüm
	0,2 Gew.-%	übliches Konservierungsmittel
	79,9 Gew.-%	Wasser
	10,0 Gew.-%	Propan/n-Butan (25:75)

Man erhielt einen festen, trockenen Schaum.

15

#### Beispiel 35

##### Haargel

20	6,0 Gew.-%	N-Vinylcaprolactam-Polymerisat aus Beispiel 9
	0,6 Gew.-%	Polyacrylsäure
	11,0 Gew.-%	N, N, N',N' -Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin
	20,0 Gew.-%	% Ethanol
	62,4 Gew.-%	Wasser

25 Man erhielt ein opales Gel mit guter Festigungswirkung.

#### Beispiel 36

##### Haarsprayformulierung (Standardformulierung)

30

	6,3 Gew.-%	N-Vinylcaprolactam/tert.-Butylacrylat/2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat-Polymerisat aus Beispiel 25
	33,7 Gew.-%	Ethanol
	60,0 Gew.-%	Propan/n-Butan (25:75)

35 Der Trübungspunkt lag unterhalb von  $-35^{\circ}\text{C}$ . Ein überwiegender Teil des Ethanols konnte durch n-Pentan oder n-Hexan ersetzt werden, ohne daß sich die haarfestigende Wirkung verschlechterte.

#### Beispiel 37

##### 40 Haarsprayformulierung

	4,1 Gew.-%	N-Vinylcaprolactam/tert.-Butylacrylat/Methacrylsäure-Polymerisat aus Beispiel 19, welches in zu 75 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierter Form vorliegt
	35,9 Gew.-%	Ethanol
45	60,0 Gew.-%	n-Butan

Der Trübungspunkt lag unterhalb von  $-35^{\circ}\text{C}$ .

#### Beispiel 38

##### 50 Haarsprayformulierung

	8,5 Gew.-%	N-Vinylcaprolactam/tert.-Butylacrylat/Methacrylsäure-Polymerisat aus Beispiel 16, welches in zu 75 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierter Form vorliegt
	51,5 Gew.-%	Ethanol
55	40,0 Gew.-%	n-Butan

Der Trübungspunkt lag unterhalb von  $-35^{\circ}\text{C}$ .

#### Beispiel 39

## Haarsprayformulierung

12,0 Gew.-% N-Vinylcaprolactam/N-Vinylimidazol/n-Vinylpyrrolidon-Polymerisat aus Beispiel 9  
 38,0 Gew.-% Ethanol  
 50,0 Gew.-% n-Butan

Der Trübungspunkt lag unterhalb von -35 ° C.

## Patentansprüche

1. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel, enthaltend neben den hierfür üblichen Bestandteilen als Filmbildner Polymerisate auf der Basis von N-Vinylcaprolactam, die aus
  - Gruppe I
    - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
    - 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B) oder einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C) oder einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 35 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest (Monomeres D)
    - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E
  - oder Gruppe II
    - 35 bis 100 Gew.-% des Monomeren A
    - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen Acrylsäure oder Methacrylsäure (Monomeres F) oder einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wobei dieser zusätzlich eine unsubstituierte oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten substituierte Aminogruppe trägt (Monomeres G)
    - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut sind, wobei vorhandene Carboxylgruppen der Polymerisate teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind.
2. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 96 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut ist.
3. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut ist.
4. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut ist.
5. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E

aufgebaut ist.
6. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15

Gew.-Teilen Acrylsäure der Methacrylsäure (Monomeres F)

- 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E  
aufgebaut ist.

- 5 7. Haarfestigungs- und Haarpflegemittel nach Anspruch 1, in denen das Polymerisat aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E
 10 aufgebaut ist.
8. Copolymerisate gemäß Anspruch 5, erhältlich durch radikalische Polymerisation von
  - 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und
  - 15 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E.
9. Copolymerisate gemäß Anspruch 7, erhältlich durch radikalische Polymerisation von
  - 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 20 - 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E.
10. Verwendung der Polymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Filmbildner in Haarfestigungs- und
 25 Haarpflegemitteln.
11. Haarfestigungsmittel in Form von Sprayzubereitungen, enthaltend neben hierbei üblichen Lösungsmitteln und Treibmitteln 0,1 bis 20 Gew.-% eines Polymerisates gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

#### 30 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Haarfestigungs- und Haarpflegemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man zu den hierfür üblichen Bestandteilen als Filmbildner Polymerisate auf der Basis von N-Vinylcaprolactam, die aus
 35
  - Gruppe I
    - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
    - 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B) oder einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C) oder einer
    - 40 Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren B und 10 bis 35 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest (Monomeres D)
    - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E
  - oder Gruppe II
    - 35 bis 100 Gew.-% des Monomeren A
    - 45 - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen Acrylsäure oder Methacrylsäure (Monomeres F) oder einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen eines Alkylacrylates oder Alkylmethacrylates mit 1 bis 4 (-Atomen im Alkylrest, wobei dieser zusätzlich eine unsubstituierte oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten substituierte Aminogruppe trägt (Monomeres G)
    - 50 - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E
 aufgebaut sind, wobei vorhandene Carboxylgruppen der Polymerisate teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind, zugefügt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zugefügt, die aus
 55
  - 96 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E
 aufgebaut sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zufügt, die aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% N-Vinylimidazol (Monomeres B)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Eaufgebaut sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zufügt, die aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 60 Gew.-Teilen N-Vinylpyrrolidon (Monomeres C)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Eaufgebaut sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zufügt, die aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Eaufgebaut sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zufügt, die aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 20 bis 60 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen Acrylsäure der Methacrylsäure (Monomeres F)
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Eaufgebaut sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Polymerisate zufügt, die aus
  - 35 bis 100 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 0 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Eaufgebaut sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 15 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol (Monomeres B) und 10 bis 35 Gew.-Teilen des Monomeren D
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer Emiteinander radikalisch polymerisiert.
9. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - 35 bis 95 Gew.-% N-Vinylcaprolactam (Monomeres A)
  - 5 bis 65 Gew.-% einer Mischung aus 15 bis 50 Gew.-Teilen des Monomeren D und 5 bis 15 Gew.-Teilen des Monomeren G
  - 0 bis 4 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomerer E.miteinander radikalisch polymerisiert.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 6394

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,X	EP-A-0 074 191 (GAF CORP.) * Seite 12, Zeilen 5-6; Anspruch 1; *	1-7	A 61 K 7/06 A 61 K 7/11 C 08 F 26/06
D,A	-----	1-11	
A	EP-A-0 088 964 (BASF AG) * Ansprüche 1,5-8 *	1-11	
A,D	----- US-A-3 145 147 (GENERAL ANILINE & FILM CORP.) * Das gesamte Dokument *	1-11	
A	----- SOFW: SEIFEN, OLE, FETTE, WACHSE, Band 116, Nr. 4, 1. März 1990, Seiten 130-137, Augsburg, DE; H.-U. WEKEL et al.: "Moderne Haarsprayformulierungen/Trends und neue Polymere" * Das gesamte Dokument *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A 61 K C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29 Juli 91	BERTOCCHI C.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div><div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			

**This Page Blank (uspto)**